

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

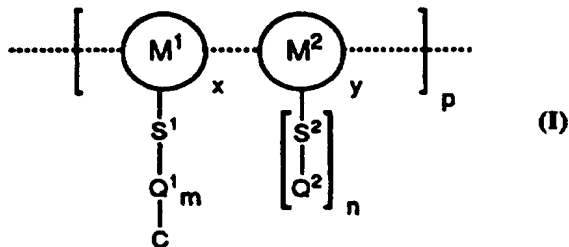
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 246/00, G02F 1/1337		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/10049
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	4. April 1996 (04.04.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH95/00209		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 19. September 1995 (19.09.95)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 2951/94-0 29. September 1994 (29.09.94) CH			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): F. HOFFMANN-LA ROCHE AG [CH/CH]; Grenzacherstrasse 124, CH-4002 Basel (CH).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HERR, Rolf-Peter [DE/DE]; Merzhauserstrasse 78, D-79100 Freiburg (DE). HERZOG, François [FR/FR]; 16, rue de Bergeret, F-68120 Richwiller (FR). SCHUSTER, Andreas [DE/DE]; Falkenbergerstrasse 14, D-79110 Freiburg (DE).			
(74) Anwälte: KJELLSAA-BERGER, Hanny usw.; Postfach 3255, CH-4002 Basel (CH).			

(54) Title: CUMARIN AND QUINOLINONE DERIVATIVES FOR PREPARING LIQUID CRYSTAL ORIENTATION LAYERS

(54) Bezeichnung: CUMARIN- UND CHINOLINON-DERIVATE ZUR HERSTELLUNG VON ORIENTIERUNGSSCHICHTEN FÜR FLÜSSIGKRISTALLE

(57) Abstract

The invention concerns novel linear and cyclic polymers or oligomers of cumarin derivatives having a photoreactive ethene group of formula (I), in which M¹ and M² are monomer units for homo and/or copolymers; x and y signify mol fractions of the comonomers, in which 0 < x ≤ 1 and 0 ≤ y < 1 and x + y = 1, p means 4 to 30 000, S¹ and S² are spacer units, Q¹ is a structural unit of formula (IIa) -A-(Z¹-B)_z-Z²-, Q² is a structural unit of formula (IIb) -A-(Z¹-B)_z-R¹, A and B, independently of each other, are pyridine-2,5-diyl, pyrimidine-2,5-diyl, 1,4-cyclohexylene, 1,3-dioxan-2,5-diyl or optionally substituted 1,4-phenylene; Z¹ and Z², independently of each other, are a single, covalence bond, -CH₂-CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CONR-, -RNCO-, -COO- or -OOC-, R designates hydrogen or a lower alkyl, R¹ is hydrogen, optionally substituted alkyl or alkoxy each with 1 to 12 carbon atoms, cyano, nitro or halogen, z is 0 or 1, C is a cumarin or quinolinone derivative which can be photochemically dimerized, and m and n, independently of each other, are 0 or 1. The invention also concerns their use as a liquid crystal orientation layer.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue lineare und cyclische Polymere oder Oligomere von Cumarin-Derivaten mit einer photoreaktiven Ethen-Gruppe der Formel (I), worin M¹ und M² Monomereinheiten für Homo- bzw. Copolymere bedeuten; x und y Molenbrüche der Comonomeren angeben, wobei jeweils 0 < x ≤ 1 und 0 ≤ y < 1 und x + y = 1 ist; p 4 bis 30 000; S¹ und S² Spacereinheiten; Q¹ eine Struktureinheit der Formel (IIa) -A-(Z¹-B)_z-Z²-, Q² eine Struktureinheit der Formel (IIb) -A-(Z¹-B)_z-R¹; A und B unabhängig voneinander Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, 1,4-Cyclohexylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl oder gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylene; Z¹ und Z² unabhängig voneinander eine einfache Kovalenzbindung, -CH₂-CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CONR-, -RNCO-, -COO- oder -OOC-; R Wasserstoff oder niederes Alkyl; R¹ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro oder Halogen; z 0 oder 1; C ein photochemisch dimerisierbares Cumarin- oder Chinolinon-Derivat; und m und n unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, sowie deren Verwendung als Orientierungsschicht für Flüssigkristalle.

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

Cumarin- und Chinolinon-Derivate zur Herstellung von
Orientierungsschichten für Flüssigkristalle

Die Erfindung betrifft neue lineare und cyclische Polymere oder Oligomere von Cumarin- und Chinolinon-Derivaten mit einer
5 photoreaktiven Ethen-Gruppe, sowie deren Verwendung als Orientierungsschicht für Flüssigkristalle.

Der Orientierungsschicht kommt in (elektro-optischen) Flüssigkristallvorrichtungen eine besondere Bedeutung zu. Sie dient dem Zweck, eine gleichmässige und störungsfreie Ausrichtung der
10 Moleküllängsachsen und damit einen hohen Kontrast zu gewährleisten. Die Ausrichtung der Flüssigkristalle in solchen Vorrichtungen kann auf verschiedene Arten bewirkt werden. Sie erfolgt üblicherweise durch Reiben einer mit einer organischen Polymerschicht beschichteten Glasplatte oder durch schräges Bedampfen einer Glasplatte mit einer
15 Siliziumoxid-Schicht. Auf diese Weise können hauptsächlich einheitlich ausgerichtete Schichten hergestellt werden.

Es ist jedoch auch möglich, eine strukturierte Orientierung der Flüssigkristalle zu erhalten. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass eine Glasplatte mit einem Polymer beschichtet wird,
20 welchem photochemisch orientierbare Farbstoffmoleküle oder photochemisch isomerisierbare Moleküle zugemischt werden, wie dies beispielsweise in EP-A-0 445 629 beschrieben ist. Diese Methoden haben jedoch den Nachteil, dass einerseits die Löslichkeit solcher orientierbarer Moleküle im Polymer beschränkt ist, und andererseits die Stabilität der
25 Orientierung auf Dauer nicht in genügender Weise gewährleistet ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung hochaufgelöster Orientierungsmuster in flüssigkristallinen Schichten ist in Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992), 2155 beschrieben. Bei diesem Verfahren wird die durch Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht induzierte
30 Dimerisierung polymergebundener photoreaktiver Zimtsäuregruppen zur strukturierten Orientierung von Flüssigkristallen benutzt.

5

15

28

meinen Formel



25

M¹ und M²

x und y

p

	S ¹ und S ²	Spacereinheiten;	
	Q ¹	eine Struktureinheit der Formel -A-(Z ¹ -B) _z -Z ² -	IIa;
5	Q ²	eine Struktureinheit der Formel -A-(Z ¹ -B) _z -R ¹	IIb;
	A und B	unabhängig voneinander Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, 1,4-Cyclohexylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl oder gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen;	
10	Z ¹ und Z ²	unabhängig voneinander eine einfache Kovalenzbindung, -CH ₂ -CH ₂ -, -CH ₂ O-, -OCH ₂ -, -CONR-, -RNCO-, -COO- oder -OOC-;	
	R	Wasserstoff oder niederes Alkyl;	
15	R ¹	Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro oder Halogen;	
	z	0 oder 1;	
	C	ein photochemisch dimerisierbares Cumarin- oder Chinolinon-Derivat; und	
	m und n	unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.	
20	Die in der allgemeinen Formel I genannten Monomereinheiten M ¹ und M ² sind Einheiten für die Bildung von Homopolymeren bzw. Copolymeren und haben - im Rahmen der vorliegenden Erfindung - die in der Polymerchemie üblichen Strukturen. Solche Monomereinheiten sind beispielsweise Ethylen, Acrylat, Methacrylat, 2-Chloracrylat, 2-Phenylacrylat, Acryloylphenylen,		
25	Acrylamid, Methacrylamid, 2-Chloracrylamid, 2-Phenylacrylamid, Vinylether, Vinylester, Styrol-Derivate, Maleinsäure-Derivate, Fumarsäure-Derivate, Itaconsäure-Derivate, Siloxane, Epoxide, Ethylenimin-Derivate und dergleichen.		
30	Wenn n = 0 ist, kann M ² auch Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Hydroxyalkylacrylat oder Hydroxyalkylmethacrylat bedeuten.		

Bevorzugte Monomer-Einheiten sind Ethylen, Acrylat, Methacrylat, 2-Chloracrylat, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Chloracrylamid, Styrol-Derivate, Maleinsäure-Derivate oder Siloxane.

Unter dem Ausdruck "Copolymere" werden sowohl statistische, beispielsweise aus verschiedenen Acryl- und Methacrylsäure-Derivaten, als auch alternierende Copolymere, beispielsweise alternierende Copolymere aus Maleinsäure-Derivaten mit Styrol oder Vinylethern, verstanden. Vorzugsweise werden statistische Copolymere eingesetzt. Homopolymere umfassen lineare und cyclische Polymere, wie beispielsweise cyclische Polysiloxane.

Die Spacereinheiten S^1 und S^2 verknüpfen die einzelnen Einheiten untereinander. So verknüpft der Spacer S^1 die Monomereinheit mit der Verbindung der Formel IIa (Q^1) oder falls $m = 0$ ist, mit dem Cumarin- oder Chinolinon-Derivat (C), während S^2 die Monomereinheit M^2 mit der Verbindung der Formel IIb (Q^2) verknüpft. Die Verbindung Q^1 wird durch Z^2 mit dem Cumarin- oder Chinolinon-Derivat C verknüpft.

Solche Spacereinheiten sind an und für sich bekannt. Der Ausdruck "Spacereinheiten" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine einfache Kovalenzbindung, $-(CH_2)_s-$, $-O(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_sO-$, $-O(CH_2)_sO-$, $-OOC(CH_2)_s-$, $-COO(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_sCOO-$, $-(CH_2)_sOOC-$ oder $-(CH_2)_sNR^2-$, worin s eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 ist, eine der $-CH_2-$ Gruppen durch $-CHR^3-$ ersetzt sein kann, R^2 Wasserstoff oder niederes Alkyl, insbesondere Wasserstoff, und R^3 niederes Alkyl bedeuten; Cycloalkylen mit 3 bis 8, vorzugsweise 5 oder 6, Kohlenstoffatomen; Piperidindiyl, Piperazindiyl, Phenylen, welches mit niederem Alkyl, niederem Alkoxy, Cyano, Nitro oder Halogen substituiert sein kann; weitere Spacereinheiten sind Carbonat ($-OCO-$), Ester ($-COO-$, $-OOC-$), Amid ($-CONR^2-$, $-R^2NCO-$), Ether ($-O-$), Amino ($-NR^2-$), Carboxylamin ($-OCONR^2-$, $-R^2NCOO-$) oder Harnstoff ($-R^2NCONR^4-$), wobei R^4 Wasserstoff oder ein niederes Alkyl, insbesondere Wasserstoff bedeutet.

Spacereinheiten können insbesondere auch eine Kombination der genannten Gruppen sein. So kann beispielsweise die Amidfunktion des Acrylamids oder die Esterfunktion der Methacrylsäure als Teil des Spacers angesehen werden. Ebenso lässt sich beispielsweise eine Alkylgruppe mit einer Carboxyl-, einer Ether- oder Aminogruppe zu einem Alkylcarboxyl-, bzw. Alkyloxycarbonyl-, einem Alkoxy-, einem Alkylamino Spacer oder auch zu einem 4-Hydroxypiperidinyli Spacer zusammensetzen.

Beispiele von bevorzugten Spacereinheiten sind die Einfachbindung, Methylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, 1,2-Propylen, 1,3-Butylen, Cyclopentan-1,2-diyl,

Cyclopentan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,4-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Piperazin-1,4-diyl, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, Ethylenoxy, Ethylenoxycarbonyl, Ethylencarboxyl, Propylenoxy, Propylenoxycarbonyl, Propylencarboxyl, Butylenoxy, Butylenoxycarbonyl, Butylencarboxyl, Pentylenoxy, Pentylenoxycarbonyl, Pentylencarboxyl, Hexylenoxy, Hexylenoxycarbonyl, Hexylencarboxyl, Heptylenoxy, Heptylenoxycarbonyl, Heptylencarboxyl, Octylenoxy, Octylenoxycarbonyl, Octylencarboxyl, Ethylamino, Propylamino, Butylamino, Pentylamino, Hexylamino, Heptylamino, Octylamino und dergleichen

- 10 "Niederes Alkyl" bzw. "niederes Alkoxy" bezeichnen Reste mit 1 bis 5, vorzugsweise mit 1 bis 3, Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, bzw. Methoxy, Ethoxy, Propyloxy oder i-Propyloxy.

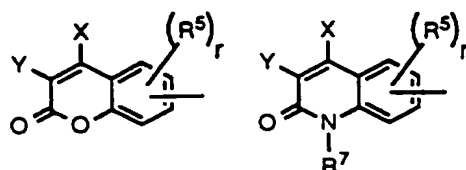
Der Ausdruck "gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen" umfasst im Rahmen der Verbindungen IIa und IIb unsubstituiertes bzw. mit Halogen, vorzugsweise mit Fluor oder Chlor, oder mit Methyl, Methoxy oder Cyano
15 einfach oder mehrfach substituiertes 1,4-Phenylen, wie beispielsweise 2- bzw. 3-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-, 2,6- bzw. 3,5-Difluor-1,4-phenylen, 2- bzw. 3-Chlor-1,4-phenylen, 2,3-, 2,6- bzw. 3,5-Dichlor-1,4-phenylen, 2- bzw. 3-Methyl-1,4-phenylen, 2,3-, 2,6- bzw. 3,5-Dimethyl-1,4-phenylen, 2- bzw. 3-Methoxy-1,4-phenylen, 2,6- bzw. 3,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2- bzw. 3-Cyano-1,4-phenylen,
20 und dergleichen.

Der Ausdruck "gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls chirales Alkyl oder Alkoxy mit 1
25 bis 12, vorzugsweise mit 1 bis 6, Kohlenstoffatomen, welches auch einfach oder mehrfach mit Halogen, vorzugsweise Fluor oder Chlor, oder mit Cyano substituiert sein kann. Bevorzugte Reste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, i-Propyl, 1-Methylpropyl, 2- Methylpropyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 3-Methylpentyl, Methoxy, Ethoxy, Propyloxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, 1-Methylpropyloxy, 2- Methylpropyloxy, 1-Methylbutyloxy, 2-Methylbutyloxy, 3-Methylbutyloxy, 1-Fluorpropyl, 1-Fluorpentyl, 2-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 3,3-Difluorpropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 2-Fluorpropyloxy, 3-Fluorpropyloxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, 1-Chlor-2-methylbutyl, 1- Cyanohexyl, 1-Chlor-2-methylbutyloxy, 1- Cyano-
35 hexyloxy, und dergleichen.

Der Ausdruck "Halogen" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere jedoch Fluor und Chlor.

Der Ausdruck "photochemisch dimerisierbares Cumarin- oder Chinolinon-Derivat" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung Cumarin- und

5 Chinolinon-Derivate der allgemeinen Formeln:



III-A

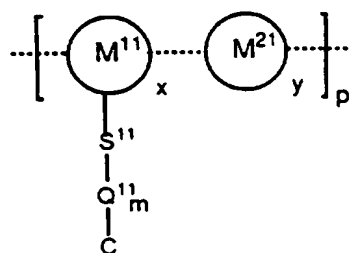
III-B

welche in 5-, 6-, 7- oder 8-Stellung mit dem Spacer S¹ bzw. Q¹ verknüpft sein können, und worin

- | | | |
|----|----------------|---|
| 10 | R ⁵ | gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Cyano oder Nitro; |
| | R ⁷ | Wasserstoff oder niederes Alkyl; |
| | X | Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Trifluormethyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl; |
| 15 | Y | Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cyano oder -COOR ⁶ ; |
| | R ⁶ | niederes Alkyl; und |
| 20 | r | eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten. |

Die Verbindungen der Formel III-A und III-B werden im Folgenden der Einfachheit halber Cumarin-Derivate genannt.

Besonders bevorzugte Polymere sind Copolymere der Formel



I-A

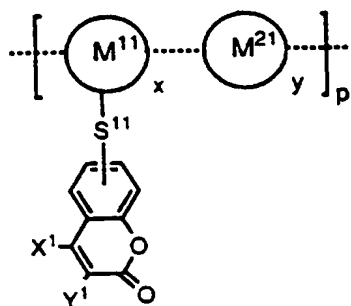
worin

- 5 M^{11} und M^{21} unabhängig voneinander Ethylen, Acrylat, Methacrylat, 2-Chloracrylat, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Chloracrylamid, Styrol-Derivate, Maleinsäure-Derivate, Siloxane, und M^{21} zusätzlich auch Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Hydroxyalkylacrylat oder Hydroxyalkylmethacrylat;
- 10 S^{11} eine einfache Kovalenzbindung, $-(CH_2)_t-$, $-O(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tO-$, $-O(CH_2)_tO-$, $-OOC(CH_2)_t-$, $-COO(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tCOO-$, $-(CH_2)_tOOC-$, $-(CH_2)_tNR^2-$, Cycloalkylen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Piperidindiyl, Piperazindiyl, Phenylen, Carbonat ($-OCOO-$), Ester ($-COO-$, $-OOC-$), Amid ($-CONR^2-$, $-R^2NCO-$), Ether ($-O-$), Amino ($-NR^2-$) oder eine Kombination dieser
- 15 Gruppen;
- t eine ganze Zahl von 1 bis 6;
- Q^{11} $-A^1-(Z^{11}-B^1)_z-Z^2-$ IIa-1
- 20 A^1 und B^1 unabhängig voneinander 1,4-Phenylene, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl, mit der Massgabe, dass nicht mehr als einer der Ringe A^1 und B^1 einen Heterozyklus bedeutet;
- Z^{11} eine einfache Kovalenzbindung, $-CH_2CH_2-$, $-COO-$ oder $-OOC-$ bedeuten; und

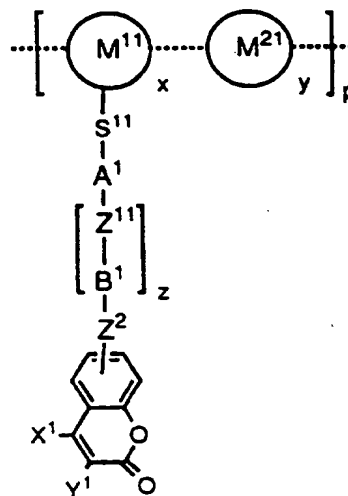
R^2 , p , C , Z^2 und z die obengenannten Bedeutungen haben.

- 25 Besonders bezugt sind Copolymere der Formel I-A, worin M^{11} und M^{21} unabhängig voneinander Ethylen, Acrylat, Methacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Styrol-Derivate; und M^{21} zusätzlich auch Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Hydroxyalkylacrylat oder Hydroxyalkylmethacrylat bedeuten; S^{11} eine einfache Kovalenzbindung,
- 30 $-(CH_2)_t-$, $-O(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tO-$, $-O(CH_2)_tO-$, $-OOC(CH_2)_t-$, $-COO(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tCOO-$, $-(CH_2)_tOOC-$, $-(CH_2)_tNR^2-$, Cycloalkylen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Phenylene, Carbonat ($-OCOO-$), Ester ($-COO-$, $-OOC-$), Amid ($-CONR^2-$, $-R^2NCO-$), Ether ($-O-$), Amino ($-NR^2-$) oder eine Kombination dieser Gruppen bedeutet; und A^1 und B^1 unabhängig voneinander
- 35 1,4-Phenylene, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl oder 1,4-Cyclohexylen bedeuten, mit der Massgabe, dass nicht mehr als einer der Ringe A^1 und B^1 einen Heterozyklus bedeutet;

Besonders bevorzugte Copolymere sind diejenigen, worin das Cumarin-Derivat in der 6- oder 7-Stellung mit dem Spacer S¹¹ bzw. Z² verknüpft ist, es sind dies beispielsweise Copolymere der Formeln



I-A1



I-A2

worin

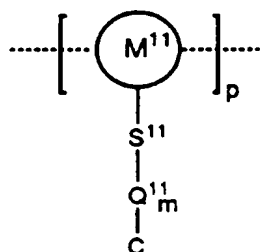
5 X¹ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Trifluormethyl;

Y¹ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten; und

die übrigen Symbole die obengenannten Bedeutungen haben.

10 Ganz besonders bevorzugt sind Polymere der Formel I-A1 und I-A2, worin Y¹ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet; M¹¹ und M²¹ Ethylen, Acrylat, Methacrylat oder Styrol, und M²¹ zusätzlich auch Hydroxyalkylacrylat oder Hydroxyalkylmethacrylat bedeuten; A¹ und B¹ Phenylen oder Cyclohexylen bedeuten; und S¹² eine einfache Kovalenzbindung,
15 -(CH₂)_t-, -(CH₂)_tO-, -(CH₂)_tCOO-, -(CH₂)_tOOC-, -(CH₂)_tNR²-, oder Amino (-NR²-) bedeuten.

Insbesondere werden Copolymere der Formeln I, I-A1 und I-A2 bevorzugt, worin das Cumarin-Derivat der Formel III-A in 7-Stellung mit dem Spacer S¹, S¹¹ bzw. mit Z² verknüpft ist; X¹ bedeutet in diesem Zusammenhang
20 vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl und Y¹ vorzugsweise Wasserstoff.



I-B

5

M11

Ethylen, Acrylat, Methacrylat, 2-Chloracrylat, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Chloracrylamid, Styrol-Derivate, Maleinsäure-Derivate oder Siloxane:

S11

eine einfache Kovalenzbindung, $-(CH_2)_t-$, $-O(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tO-$, $-O(CH_2)_tO-$, $-OOC(CH_2)_t-$, $-COO(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tCOO-$, $-(CH_2)_tOOC-$, $-(CH_2)_tNR^2-$, Cycloalkylen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Piperidindiyl, Piperazindiyl, Phenylen, Carbonat ($-OCO-$), Ester ($-COO-$, $-OOC-$), Amid ($-CONR^2-$, $-R^2NCO-$), Ether ($-O-$), Amino ($-NR^2-$) oder eine Kombination dieser Gruppen;

10

15

t

eine ganze Zahl von 1 bis 6:

Q11

$$-A^1 - (Z^{11} - B^1) - Z^2 -$$

IIa-1

A¹ und B¹

unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl, mit der Massgabe, dass nicht mehr als einer der Ringe A¹ und B¹ einen Heterozyklus bedeutet;

20

Z11

eine einfache Kovalenzbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OOC}-$ bedeuten; und

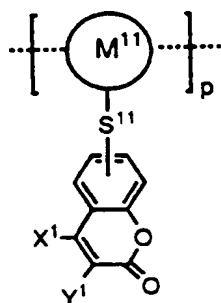
\mathbb{R}^2 , p , C , Z^2 und z die obengenannten Bedeutungen haben.

25

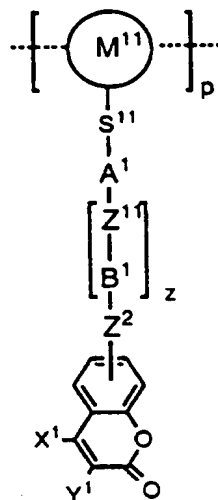
Besonders bevorzugt sind Homopolymere der Formel I-B, worin M^{11} Ethylen, Acrylat, Methacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Styrol-Derivate bedeuten; S^{11} eine einfache Kovalenzbindung, $-(CH_2)_t-$, $-O(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tO-$, $-O(CH_2)_tO-$, $-OOC(CH_2)_t-$, $-COO(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tCOO-$, $-(CH_2)_tOOC-$, $-(CH_2)_tNR^2-$, Cycloalkylen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Phenylen, Carbonat ($-OCOO-$), Ester ($-COO-$, $-OOC-$), Amid ($-CONR^2-$, $-R^2NCO-$).

Ether ($-\text{O}-$), Amino ($-\text{NR}^2-$) oder eine Kombination dieser Gruppen bedeutet; und A^1 und B^1 unabhängig voneinander 1,4-Phylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl oder 1,4-Cyclohexylen bedeuten, mit der Massgabe, dass nicht mehr als einer der Ringe A^1 und B^1 einen Heterozyklus bedeutet;

5. Beispiele besonders bevorzugter Homopolymere sind diejenigen, worin das Cumarin-Derivat in der 6- bzw. 7-Stellung mit dem Spacer S^{11} bzw. Z^2 verknüpft ist, d.h. Verbindungen der Formeln



I-B1



I-B2

worin

10 X^1 Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Trifluormethyl;

Y^1 Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten; und

die übrigen Symbole die obengenannten Bedeutungen haben.

15 Besonders bevorzugt werden Polymere der Formeln I-B1 und I-B2, worin X^1 Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet; Y^1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet; M^{11} Ethylen, Acrylat, Methacrylat oder Styrol bedeutet; A^1 und B^1 Phenylen oder Cyclohexylen; und S^{11} eine einfache Kovalenzbindung, $-(\text{CH}_2)_t-$, $-(\text{CH}_2)_t\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_t\text{COO}-$, $-(\text{CH}_2)_t\text{OOC}-$, $-(\text{CH}_2)_t\text{NR}^2-$, oder Amino ($-\text{NR}^2-$)
20 bedeuten.

Insbesondere werden Homopolymere der Formeln I-B1 und I-B2 bevorzugt, worin das Cumarin-Derivat der Formel III-A in 7-Stellung mit dem Spacer S¹, S¹¹ bzw. mit Z² verknüpft ist; M¹¹ Ethylen, Acrylat oder Methacrylat; X¹ Wasserstoff oder Methyl; und Y¹ Wasserstoff bedeuten. In Polymeren der Formeln I-B1 und I-B2 bedeutet S¹¹ vorzugsweise eine einfache Kovalenzbindung oder -(CH₂)_zO-; und z ist vorzugsweise 0.

Die Polymere der Formel I zeichnen sich dadurch aus, dass sie einfach zugänglich sind. Die Methoden zur Herstellung sind dem Fachmann an sich bekannt.

Die Polymeren der Formel I können prinzipiell nach zwei unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden. Neben der direkten Polymerisation vorgefertigter Monomere besteht die Möglichkeit der polymeranalogen Umsetzung an funktionellen Polymeren.

Zur direkten Polymerisation werden die Monomere und die Comonomere zunächst aus den einzelnen Bestandteilen, d.h. aus einer Cumarineinheit der Formel III, den Spacern (S¹, S²), gegebenenfalls einer Struktur Q¹ bzw. Q² der Formel IIa bzw. IIb und den polymerisierbaren Teilen (M¹ oder M²) zusammengesetzt. Die Bildung der Polymere erfolgt anschliessend in an sich bekannter Weise. Die Polymerisation kann beispielsweise in der Schmelze oder aber in Lösung unter Sauerstoffausschluss und in Anwesenheit eines Radikal-Initiators, der thermisch, photochemisch oder durch eine Redox-Reaktion Radikale generieren kann, erfolgen. Die Reaktion kann in einem Temperaturbereich von -10 °C bis 120 °C, vorzugsweise in einem Bereich von 20 °C bis 100 °C, erfolgen.

Im zweiten Verfahren kann ein Polymer der Formel I auch in einer polymeranalogen Reaktion aus einem vorgefertigten funktionellen Polymer und einem geeignet funktionalisierten Cumarin-Derivat hergestellt werden. Als besonders vorteilhaft hat sich hier die Veretherung von 6- bzw. 7-Hydroxycumarin-Derivaten mit Polyhydroxyalkylacrylaten bzw. Polyhydroxyalkylmethacrylaten in Lösung unter den Bedingungen der Mitsunobu-Reaktion erwiesen. Diese Art der Umsetzung ist neu. Dabei kann man die Reaktion beispielsweise auch so führen, dass nach der Umsetzung noch freie Hydroxylgruppen am Polymer vorhanden sind, die dann in einer weiteren polymeranalogen Umsetzung weiter funktionalisiert werden können. Eine alternative Möglichkeit zur Herstellung von Copolymeren nach diesem Verfahren bietet die

Verwendung von Gemischen eines Cumarin-Derivates mit weiteren phenolischen Bausteinen.

Die Cumarin-Derivate der Formel III sind in der Regel käuflich oder können nach bekannten Verfahren wie etwa der Pechmann-, der Perkin- oder der
5 Knoevenagel-Reaktion hergestellt werden.

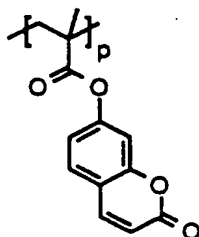
Die Cumarineinheiten der allgemeinen Formel III, welche vorzugsweise in 7-Stellung mit der entsprechenden Moleküleinheit verknüpft sind und deren Ethen-Gruppe unter den Herstellungsbedingungen nicht, oder nur zu einem geringen Teil in das Polymer eingebaut wird, können nach dem Auftragen der
10 Polymerschicht auf einen Träger durch Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht dimerisiert werden. Durch die selektive Bestrahlung der Moleküleinheiten der Formel III können nun ganz bestimmte Bereiche einer Oberfläche ausgerichtet und durch die Dimerisierung gleichzeitig auch stabilisiert werden.

So kann zur Herstellung von Polymerorientierungsschichten in selektiv
15 flächig begrenzten Bereichen beispielsweise zunächst eine Lösung des erhaltenen Polymermaterials hergestellt werden, welche in einer Spin-Coating-Apparatur auf einem, gegebenenfalls mit einer Elektrode beschichteten, Träger (z.B. mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtete Glasplatte) aufgeschleudert wird, so dass homogene Schichten von 0,05 - 50 μm Dicke entstehen. Anschliessend
20 können die zu orientierenden Bereiche z.B. mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe, einer Xenonlampe oder einem gepulsten UV-Laser unter Verwendung eines Polarisators und gegebenenfalls einer Maske zur Abbildung von Strukturen belichtet werden. Die Belichtungsdauer ist abhängig von der Leistung der einzelnen Lampen und kann von wenigen Minuten bis zu mehreren
25 Stunden variieren. Die Dimerisierung kann aber auch durch Bestrahlung der homogenen Schicht unter Verwendung von Filtern, die z.B. nur die für die Vernetzungsreaktion geeignete Strahlung hindurch lassen, erfolgen.

Die erfindungsgemässen Polymere werden durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht. In den nachstehenden Beispielen bedeutet T_g die
30 Glastemperatur, Δc_p die Änderung der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck, $\log I/I$ die Extinktion, ϵ der molare dekadische Absorptionskoeffizient, C eine kristalline, G eine glasig erstarrte, LC eine flüssigkristalline, N die nematische und I die isotrope Phase.

Beispiel 1

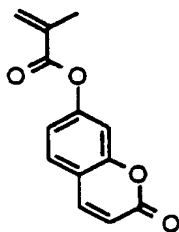
Poly [1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-ethylen]



- 15 g (65,2 mmol) 2-Methyl-acrylsäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl ester
5 und 0,107 g (0,7 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) wurden in 130 ml
N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die Lösung wurde 15 Minuten mit einem
schwachen Argonstrom durchspült. Anschliessend wurde das Reaktionsgefäss
luftdicht verschlossen und auf 55 °C erhitzt. Nach 12 Stunden wurde das
Gefäss geöffnet, die Lösung mit 80 ml DMF verdünnt und unter starkem
10 Rühren bei Raumtemperatur in 5 l Aceton getropft. Das ausgefallene Polymer
wurde abfiltriert und bei 60 °C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Zur
weiteren Reinigung wurde das Polymer in 200 ml DMF gelöst und erneut in 5 l
Aceton ausgefällt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis dünnschicht-
chromatographisch kein Monomer mehr nachweisbar war. Filtrieren und
15 Trocknen bei 60 °C im Vakuum ergaben 11,4 g Poly [1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-
benzopyran-7-yloxycarbonyl)-ethylen] als weisses Pulver mit einer Glastufe von
 $T_g = 184\text{ °C}$ ($\Delta c_p = 0,33\text{ J/gK}$). λ_{max} (in CH_2Cl_2) = 308,8 nm ($\epsilon = 8130\text{ l/mol cm}$)
und 276,1 nm ($\epsilon = 10270\text{ l/mol cm}$).

- Der als Ausgangsmaterial verwendete 2-Methyl-acrylsäure 2-oxo-2H-1-
20 benzopyran-7-yl ester wurde nach folgendem Verfahren hergestellt:

2-Methyl-acrylsäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl ester



40 g (247 mmol) 7-Hydroxy-cumarin (Umbelliferon) wurden in 700 ml Tetrahydrofuran suspendiert und nacheinander mit 38 ml (271 mmol) Triethylamin und 0,603 g (5 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) versetzt. Zu der auf ca. 15 °C abgekühlten Suspension wurde im Laufe von 30 Minuten 28,4 g (271 mmol) Methacrylsäurechlorid getropft. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur 4 Stunden gerührt und anschliessend über eine dünne Kieselgelschicht filtriert. Die Kieselgelschicht wurde gründlich mit THF gespült. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt in ca. 300 ml Dichlormethan gelöst und mit 1,5 l Ethanol versetzt. Das Dichlormethan wurde am Rotationsverdampfer wieder entfernt. Aus der verbliebenen ethanolischen Lösung kristallisierte das Produkt über Nacht im Kühlschrank aus. Es wurde abfiltriert, getrocknet und ein weiteres Mal nach dem beschriebenen Verfahren aus 1,1 l Ethanol umkristallisiert. Abfiltrieren und Trocknen bei 40 °C im Wasserstrahlvakuum ergaben 42,9 g 2-Methyl-acrylsäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl ester als weisse Kristalle. λ_{max} (in CH_2Cl_2) = 312,6 nm (ϵ = 9610 l/mol cm) und 282,3 nm (ϵ = 11450 l/mol cm).

In analoger Weise lassen sich folgende Polymere synthetisieren:

- 20 Poly [1-methyl-1-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-ethylen], T_g = 201 °C;
Poly [1-methyl-1-(4-n-propyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-ethylen];
Poly [1-methyl-1-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];
25 Poly [1-(3,4-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-1-methyl-ethylen];
Poly [1-(4,8-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-1-methyl-ethylen];
30 Poly [1-methyl-1-(4-phenyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-ethylen];

Poly [1-(3-cyano-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-1-methyl-ethylen];

Poly [1-(3-ethoxycarbonyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-1-methyl-ethylen];

5 Poly [1-methyl-1-(2-oxo-1,2-dihydro-chinolin-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

Poly [1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-ylcarbamoyl)-ethylen];

Poly [1-methyl-1-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-ylcarbamoyl)-ethylen];

Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

10 Poly [1-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

Poly [1-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

Poly [1-(4-phenyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

Poly [1-(2-oxo-1,2-dihydro-chinolin-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

15 Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-ylcarbamoyl)-ethylen];

Poly [1-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-ylcarbamoyl)-ethylen];

Poly [1-chloro-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

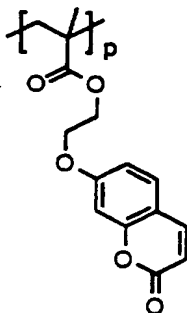
Poly [1-chloro-1-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

20 Poly [1-chloro-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-ylcarbamoyl)-ethylen];

Poly [1-chloro-1-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-ylcarbamoyl)-ethylen].

Beispiel 2:

25 Poly [1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen]

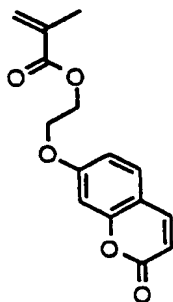


4 g (14,6 mmol) 2-Methyl-acrylsäure 2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethyl ester und 0,024 g (0,15 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) wurden in 29 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die Lösung wurde 15 Minuten

mit einem schwachen Argonstrom durchspült. Anschliessend wurde das Reaktionsgefäss luftdicht verschlossen und auf 55 °C erhitzt. Nach 5 Stunden wurde das Gefäss geöffnet, die Lösung mit 5 ml DMF verdünnt und unter starkem Rühren bei Raumtemperatur in ca. 1 l Aceton getropft. Das
5 ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und bei 60 °C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Polymer in 30 ml Dichlormethan gelöst und in Diethylether ausgefällt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis dünnschichtchromatographisch kein Monomer mehr nachweisbar war. Filtrieren und Trocknen bei 60 °C im Vakuum ergaben 2,6 g Poly [1-methyl-1-
10 [2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen] als weisses Pulver mit einer Glastufe von $T_g = 115\text{ °C}$ ($\Delta c_p = 0,34\text{ J/gK}$). λ_{\max} (in CH_2Cl_2) = 317,6 nm ($\epsilon = 10780\text{ l/mol cm}$).

Der als Ausgangsmaterial verwendete 2-Methyl-acrylsäure 2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethyl ester wurde nach folgendem Verfahren hergestellt:

15 **2-Methyl-acrylsäure 2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethyl ester**



Zu einer Suspension von 8,83 g (67,8 mmol) 2-Hydroxyethyl-methacrylat, 10 g (61,7 mmol) 7-Hydroxy-cumarin und 16,8 g (64 mmol) Triphenylphosphin in 300 ml THF wurden unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 30
20 Minuten 30 ml einer 38 %igen Lösung von Azodicarbonsäure-diäthylester (DEAD) in Toluol in getropft, wobei darauf geachtet wurde, dass die Reaktionstemperatur 25 °C nicht überstieg. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend bei Raumtemperatur noch 3 Stunden gerührt und dann am Rotationsverdampfer auf etwa ein sechstel seines ursprünglichen Volumens eingengt. Nach
25 Zugabe von ca. 200 ml Diethylether fiel der 2-Methyl-acrylsäure 2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethyl ester analysenrein aus. Ausbeute: 14,7 g weisse Kristalle, λ_{\max} (in CH_2Cl_2) = 320,8 nm ($\epsilon = 15060\text{ l/mol cm}$).

In analoger Weise lassen sich folgende Polymere synthetisieren:

- Poly [1-methyl-1-[2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
- Poly [1-methyl-1-[2-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
- 5 Poly [1-[2-(3,4-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen];
- Poly [1-[2-(4,8-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen];
- 10 Poly [1-methyl-1-[2-(4-phenyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
- Poly [1-[2-(3-cyano-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen];
- Poly [1-[2-(3-ethoxycarbonyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen], T_g 121°C;
- 15 Poly [1-methyl-1-[2-methyl-2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
- Poly [1-methyl-1-[2-methyl-2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
- Poly [1-methyl-1-[3-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-propoxycarbonyl]-ethylen];
- 20 Poly [1-methyl-1-[3-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-propoxycarbonyl]-ethylen];
- Poly [1-methyl-1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-butoxycarbonyl]-ethylen];
- 25 Poly [1-methyl-1-[4-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-butoxycarbonyl]-ethylen];
- Poly [1-methyl-1-[2-methyl-2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethylcarbamoyl]-ethylen];
- Poly [1-methyl-1-[2-methyl-2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethylcarbamoyl]-ethylen];
- 30 Poly [1-methyl-1-[3-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-propylcarbamoyl]-ethylen];
- Poly [1-methyl-1-[3-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-propylcarbamoyl]-ethylen];
- 35 Poly [1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
- Poly [1-[2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
- Poly [1-[2-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[2-(3,4-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[2-(4,8-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

5 Poly [1-[2-(4-phenyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[2-(3-cyano-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

10 Poly [1-[2-methyl-2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[2-methyl-2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

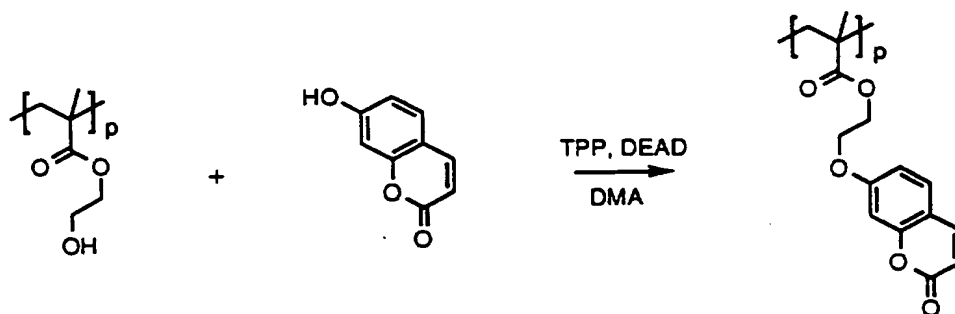
Poly [1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-butoxycarbonyl]-ethylen];

15 Poly [1-[4-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-butoxycarbonyl]-ethylen].

Beispiel 3:

Poly [1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen]

durch polymeranaloge Veretherung nach Mitsunobu



20

5 g (8,1 mmol) einer Stammlösung von Poly (2-hydroxy-ethyl methacrylat) (21 Gew. % in DMA) wurden mit 15 ml Dimethylacetamid (DMA) verdünnt.

Unter Rühren wurden bei Raumtemperatur 2,11 g (8,1 mmol) Triphenylphosphin und 1,31 g (8,1 mmol) 7-Hydroxy-cumarin im Reaktionsansatz gelöst.

25 Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt. Innerhalb von 10 Minuten wurden 1,25 ml (8,1 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester (DEAD) zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde noch 15 Minuten bei 0 °C belassen und dann nach Entfernung des Eisbades 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor

erneut eine äquimolare Menge an Triphenylphosphin und 7-Hydroxy-cumarin zugegeben wurde. Anschliessend wurden bei 0 °C nochmals 1,25 ml DEAD innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann unter starkem Rühren in ca.
5 900 ml Diethylether getropft. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und bei 60 °C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Zur Reinigung wurde der Rückstand in 20 ml Dichlormethan gelöst und erneut in Diethylether ausgefällt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis dünnschichtchromatographisch kein Monomer mehr nachweisbar war. Filtrieren und Trocknen bei 60 °C im
10 Vakuum ergaben 1,77 g Poly [1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen] als weisses Pulver mit einer Glastufe von $T_g = 115\text{ °C}$ ($\Delta c_p = 0,35\text{ J/gK}$). λ_{\max} . (in CH_2Cl_2) = 317,8 nm ($\epsilon = 10830\text{ l/mol cm}$).

In analoger Weise lassen sich folgende Polymere synthetisieren:

- Poly [1-[2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-6-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-[2-hydroxy-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen],
15 $T_g = 120\text{ °C}$;
Poly [1-methyl-1-[2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen], $T_g = 131\text{ °C}$;
Poly [1-[2-(4-ethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen], $T_g = 113\text{ °C}$;
20 Poly [1-methyl-1-[2-(4-n-propyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
Poly [1-methyl-1-[2-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen], $T_g = 120\text{ °C}$;
25 Poly [1-[2-(3,4-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen];
Poly [1-[2-(4,8-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen];
Poly [1-[2-(3-chloro-4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen], $T_g = 142\text{ °C}$;
30 Poly [1-methyl-1-[2-(4-methyl-8-nitro-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen], $T_g = 176\text{ °C}$;
Poly [1-methyl-1-[2-(3,4,8-trimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen], $T_g = 158\text{ °C}$;
35 Poly [1-methyl-1-[2-(4-phenyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[2-(3-cyano-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[2-methyl-2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

5 Poly [1-methyl-1-[2-methyl-2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen];

10 Poly [1-methyl-1-[2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[2-(4-n-propyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen] (9:1),
 $T_g = 110^\circ\text{C}$;

15 Poly [1-methyl-1-[2-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen] (4:1), $T_g = 120^\circ\text{C}$;

Poly [1-[2-(3,4-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen],
 $T_g = 146^\circ\text{C}$;

20 Poly [1-[2-(4,8-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen];

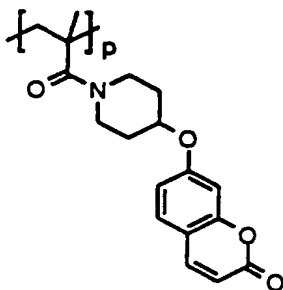
Poly [1-methyl-1-[2-(4-phenyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen],
 $T_g = 131^\circ\text{C}$;

25 Poly [1-[2-(3-cyano-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[2-(2-oxo-1,2-dihydro-quinolin-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen], $T_g = 185^\circ\text{C}$.

Beispiel 4:

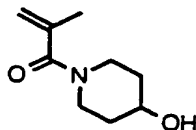
Poly [1-methyl-1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen]



- 5 2 g (6,4 mmol) 7-[1-(2-Methyl-acryloyl)-piperidin-4-yloxy]-2-oxo-2H-1-benzopyran und 10,5 mg (0,06 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril wurden in 13 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die Lösung wurde 15 Minuten mit einem schwachen Argonstrom durchspült. Anschliessend wurde das Reaktionsgefäss luftdicht verschlossen und auf 60 °C erhitzt. Nach 48 Stunden wurde das
- 10 Gefäss geöffnet, die Lösung mit ca. 10 ml DMF verdünnt und unter starkem Rühren bei Raumtemperatur in 900 ml Methanol getropft. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und bei 40 °C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Polymer in ca. 20 ml DMF gelöst und erneut in 900 ml Methanol gefällt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis
- 15 dünnstschichtchromatographisch kein Monomer mehr nachweisbar war. Filtrieren und Trocknen bei 40 °C im Wasserstrahlvakuum ergaben 1,56 g Poly [1-methyl-1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen]. λ_{max} (in CH_2Cl_2) = 319 nm.

Das als Ausgangsmaterial verwendete 7-[1-(2-Methyl-acryloyl)-piperidin-4-yloxy]-2-oxo-2H-1-benzopyran wurde nach folgendem Verfahren hergestellt:

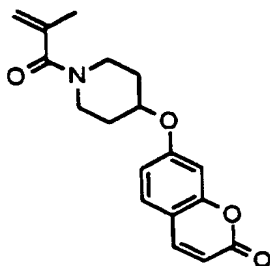
1-(4-Hydroxy-piperidin-1-yl)-2-methyl-prop-2-en-1-on



- 11 g (109 mmol) 4-Hydroxy-piperidin und 14,5 ml Triethylamin wurden in einer Mischung aus 30 ml THF und 80 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C
- 25 abgekühlt. Innerhalb von 15 Minuten wurden 10 ml (104 mmol) Methacryl-

säurechlorid zugetropft. Die Lösung wurde 5 Stunden bei 10 °C gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch über Kieselgel filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Essigester als Laufmittel gereinigt. Daraus
5 resultierten 14,5 g 1-(4-Hydroxy-piperidin-1-yl)-2-methyl-prop-2-en-1-on in Form weisser Kristalle.
IR (KBr): 1605 cm⁻¹ (breit, C=O), 1078 cm⁻¹ (CH-OH), 909 cm⁻¹ (C=CH₂).

7-[1-(2-Methyl-acryloyl)-piperidin-4-yloxy]-2-oxo-2H-1-benzopyran



10 Zu einer Suspension von 7,1 g (42 mmol) 1-(4-Hydroxy-piperidin-1-yl)-2-methyl-prop-2-en-1-on, 6,8 g (42 mmol) 7-Hydroxy-cumarin und 11 g (42 mmol) Triphenylphosphin in 250 ml THF wurden unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten 19 ml einer 38 %igen Lösung von Azodicarbonsäure-
15 diäthylester (DEAD) in Toluol in getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann am Rotationsverdampfer eingeeengt, in Diethylether aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde vollständig eingedampft und der Rückstand zweimal an Kieselgel chromatographiert. Schliesslich wurde das Produkt noch einmal aus Cyclohexan umkristallisiert. Es verblieben 3 g 7-[1-(2-Methyl-acryloyl)-piperidin-4-yloxy]-2-oxo-2H-1-
20 benzopyran als weisse Kristalle. λ_{max} (in CH₂Cl₂) = 322 nm (ϵ = 16390 l/mol cm).

In analoger Weise lassen sich folgende Polymere synthetisieren:

Poly [1-methyl-1-[4-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen];

25 Poly [1-methyl-1-[4-(4-n-proyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[4-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[4-(3,4-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-1-methyl-ethylen];

Poly [1-[4-(4,8-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-1-methyl-ethylen];

5 Poly [1-methyl-1-[4-(4-phenyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[4-(3-cyano-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-1-methyl-ethylen];

10 Poly [1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen];

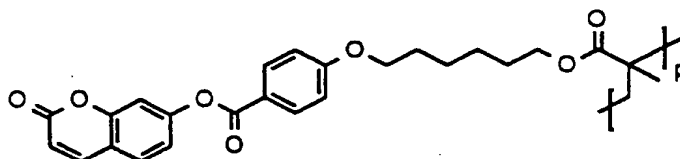
Poly [1-[4-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen];

Poly [1-chloro-1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen];

15 Poly [1-chloro-1-[4-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen].

Beispiel 5:

Poly [1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-hexyloxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen]



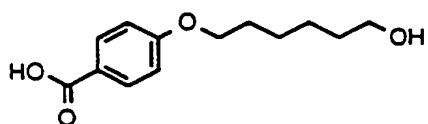
20

1 g (2,22 mmol) 4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl ester und 1,85 mg (0,011 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril wurden in 4,5 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die Lösung wurde 15 Minuten mit einem schwachen Argonstrom durchspült. Anschliessend wurde
25 das Reaktionsgefäß luftdicht verschlossen und auf 60 °C erhitzt. Nach 24 Stunden wurde das Gefäß geöffnet, die Lösung mit 8 ml DMF verdünnt und unter starkem Rühren bei Raumtemperatur in 300 ml Methanol getropft. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und bei 40 °C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Polymer in ca. 10 ml DMF gelöst
30 und erneut in 200 ml Methanol gefällt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis dünnschichtchromatographisch kein Monomer mehr nachweisbar war.

Filtrieren und Trocknen bei 40 °C im Wasserstrahlvakuum ergaben 0,82 g Poly [1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-hexyloxycarbonyl]-ethylen]. Phasenfolge (°C): G 68 LC 90 I; λ_{max} . (in CH_2Cl_2) = 307,8 nm (ϵ = 11150 l/mol cm) und 275,8 nm (ϵ = 23190 l/mol cm).

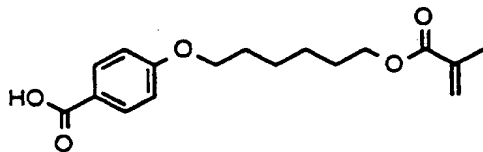
- 5 Der als Ausgangsmaterial verwendete 4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl ester wurde nach folgendem Verfahren hergestellt:

4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-benzoesäure



- 10 229,2 g (1,66 mol) p-Hydroxy-benzoesäure wurden in 600 ml Methanol gelöst und bei 60 °C innerhalb von 10 Minuten mit einer Lösung aus 151 g (3,77 mol) NaOH in 480 ml H_2O versetzt. Zu dieser Lösung wurden 271,2 g (1,99 mol) 6-Chlor-hexanol langsam zugetropft. Schliesslich wurden noch 0,75 g Kaliumiodid zugegeben und der Ansatz 60 Stunden unter Rückfluss gekocht. Zur Auf-
- 15 arbeitung wurde die gelbe Lösung in 3 l H_2O gegossen und mit 10 %iger HCl (ca. 600 ml) versetzt bis ein pH-Wert von 1 erreicht war. Die milchige Suspension wurde über eine grosse Nutsche filtriert. Der Rückstand wurde trockengesaugt und zweimal aus ca. 1,5 l Ethanol umkristallisiert. Dies ergab 229,6 g 4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-benzoesäure als feines weisses Pulver; Smp. 136-141 °C.

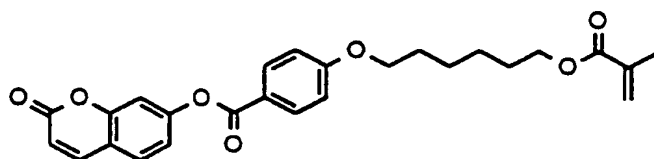
- 20 **4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure**



- 71,5 g (0,3 mol) 4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-benzoesäure und 101,5 g (1,18 mol) Methacrylsäure wurden in 950 ml Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 7,2 g (0,07 mol) Hydrochinon und 7,2 g (0,04 mol) p-Toluolsulfonsäure wurde der
- 25 Ansatz 48 Stunden unter Rückfluss am Wasserabscheider gekocht. Die klare braune Lösung wurde anschliessend eingedampft, der Rückstand in 1,5 l Diethylether aufgenommen, filtriert und fünfmal mit je 300 ml H_2O geschüttelt.

Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert. Nach Trocknung im Wasserstrahlvakuum bei 40 °C verblieben 47,33 g 4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure als weisses Pulver; Smp. 83 °C.

5 **4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl ester**



8,5 g (0,028 mol) 4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure wurden mit 10 ml Thionylchlorid und 3 Tropfen DMF versetzt und 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das überschüssige Thionylchlorid wurde zunächst im Wasserstrahl- und anschliessend im Hochvakuum vollständig entfernt. Das verbliebene Säurechlorid wurde in 20 ml THF aufgenommen und bei 0 °C langsam zu einer Suspension aus 4,09 g (0,025 mol) 7-Hydroxy-cumarin und 4,25 ml Triethylamin in 30 ml THF getropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei 15 Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie und anschliessend durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Es wurden 6,71 g 4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl ester als weisses Pulver isoliert; Smp. 98-104,5 °C.

20 In analoger Weise lassen sich folgende Polymere synthetisieren:

Poly [1-methyl-1-[2-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-ethoxy-carbonyl]-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[3-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-propoxy-carbonyl]-ethylen];

25 Poly [1-methyl-1-[4-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-butoxy-carbonyl]-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[5-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-pentyloxy-carbonyl]-ethylen];

30 Poly [1-[2-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-ethoxy-carbonyl]-ethylen];

Poly [1-[3-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-propoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[4-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-butoxycarbonyl]-ethylen];

5 Poly [1-[5-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-pentyloxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-hexyloxycarbonyl]-ethylen];

10 Poly [1-methyl-1-[6-[4-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxycarbonyl]-ethylen];

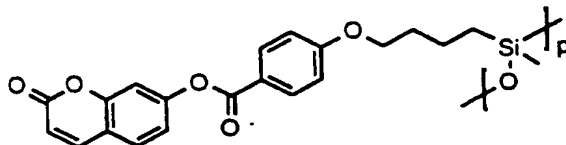
Poly [1-methyl-1-[6-[4-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[6-[4-(3-cyano-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-hexyloxycarbonyl]-ethylen].

15

Beispiel 6:

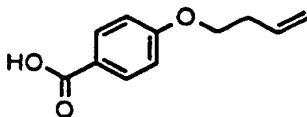
Poly [oxy-methyl-[4-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-butyl]-silylen]



0,852 g (2,5 mmol) 4-(But-3-enyloxy)-benzoesäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl-ester und 0,127 g Poly(methyl-hydrogen-siloxan) wurden in 15 ml
20 Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde über ein Septum auf dem Reaktionsgefäß 10 Minuten lang mit einem schwachen Stickstoffstrom durchspült. Anschliessend wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 8 µl einer Platindivinyltetramethyldisiloxankomplex Lösung in das Reaktionsgemisch einge-
25 spritzt. Der Ansatz wurde eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren in 400 ml eisgekühltes Methanol getropft. Das ausgefallene Polymer wurde abgetrennt, getrocknet, in ca. 10 ml Dichlormethan gelöst und in 300 ml Diethylether ausgefällt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Nach Trocknen im Hoch-
30 vakuum ergab dies 0,15 g Poly [oxy-methyl-[4-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-butyl]-silylen] mit einer Glasstufe $T_g = 54^\circ\text{C}$, $\Delta c_p = 0,19 \text{ J/gK}$.

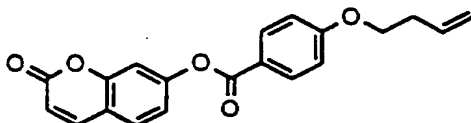
Der als Ausgangsmaterial verwendete 4-(But-3-enyloxy)-benzoesäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl-ester wurde nach folgendem Verfahren hergestellt:

4-(But-3-enyloxy)-benzoesäure



- 5 69,1 g (0,5 mol) p-Hydroxybenzoesäure wurden in 400 ml Ethanol gelöst und mit einer Lösung aus 56,1 g (1 mol) KOH in 250 ml Wasser versetzt. Der Reaktionsansatz wurde unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurden 74,26 g (0,55 mol) 4-Brom-1-buten langsam zugetropft. Nach 5 Stunden wurde das Ethanol am Rotationsverdampfer entfernt. Die Wasserphase wurde mit NaOH auf
10 einen pH-Wert von 10 gebracht und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wurde auf eine Mischung aus 46 ml konzentrierter HCl und 500 ml Eiswasser geschüttet. Die ausgefallene Säure wurde abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser (Mischverhältnis 2/1) umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Wasserstrahlvakuum bei 60 °C verblieben
15 40 g 4-(But-3-enyloxy)-benzoesäure als weisses Pulver; Smp. (C-N) 120 °C, Klp. (N-I) 141 °C.

4-(But-3-enyloxy)-benzoesäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl-ester



- 4,85 g (0,025 mol) 4-(But-3-enyloxy)-benzoesäure wurden mit 9 ml
20 Thionylchlorid und 2 Tropfen DMF versetzt und 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das überschüssige Thionylchlorid wurde zunächst im Wasserstrahl- und anschliessend im Hochvakuum vollständig entfernt. Das verbliebene Säurechlorid wurde in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und bei 0 °C langsam zu einer Suspension aus 3,9 g (0,024 mol) 7-Hydroxy-cumarin und 3,9 ml Triethylamin in 5 ml Dichlormethan getropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat eingedampft. Zur Reinigung wurde der Rückstand mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert und anschliessend aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 5,2 g 4-(But-3-enyloxy)-benzoesäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl-ester in Form feiner weisser Nadeln
25 isoliert; Smp. 108-109 °C.
30

In analoger Weise lassen sich folgende Polymere synthetisieren:

Poly [oxy-methyl-[4-[4-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-butyl]-silylen];

Poly [oxy-methyl-[4-[4-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-butyl]-silylen];

Poly [oxy-methyl-[4-[4-(3,4-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-butyl]-silylen];

Poly [oxy-methyl-[4-[4-(4,8-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-butyl]-silylen];

Poly [oxy-methyl-[3-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-propyl]-silylen];

Poly [oxy-methyl-[5-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-pentyl]-silylen];

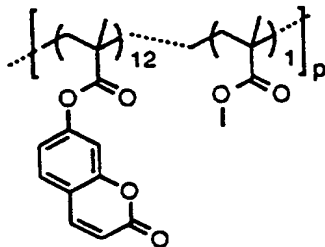
Poly [oxy-methyl-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyl]-silylen];

Poly [oxy-methyl-[4-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-butyl]-silylen-co-oxy-dimethyl-silylen];

Poly [oxy-methyl-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyl]-silylen-co-oxy-dimethyl-silylen].

Beispiel 7:

Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen] (1:12)



2 g (8,7 mmol) 2-Methyl-acrylsäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl ester,
0,15 g (1,5 mmol) 2-Methyl-acrylsäure und 16,8 mg (0,102 mmol) 2,2'-Azo-bis-
isobutyronitril wurden in 20 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die
Lösung wurde 30 Minuten mit einem schwachen Argonstrom durchspült. An-
schliessend wurde das Reaktionsgefäß luftdicht verschlossen und auf 55 °C
erhitzt. Nach 6 Stunden wurde das Gefäß geöffnet und die Lösung unter
starkem Rühren bei Raumtemperatur in 800 ml Diethylether getropft. Das

ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und bei 70 °C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Polymer in 20 ml Dichlormethan gelöst und erneut in 800 ml Diethylether gefällt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis dünnschichtchromatographisch kein Monomer mehr nach-
5 weisbar war. Filtrieren und Trocknen bei 60 °C im Wasserstrahlvakuum ergaben 1,27 g Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen] (1:12). Das Polymer besitzt eine Glasstufe bei $T_g = 182$ °C. λ_{\max} . (7,51 mg/l in CH_2Cl_2) = 308 nm ($\log I_0/I = 0,259$) und 275,6 nm ($\log I_0/I = 0,327$).

- 10 Die Darstellung des 2-Methyl-acrylsäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl esters ist in Beispiel 1 beschrieben.

In analoger Weise lassen sich folgende Polymere synthetisieren:

Poly [1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen] (1:9), $T_g = 181$ °C;

- 15 Poly [1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-ethylen-co-1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

Poly [1-cyano-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

- 20 Poly [1-cyano-ethylen-co-1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

Poly [1-methoxycarbonyl-ethylen-co-1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

- 25 Poly [1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen-co-1-phenyl-ethylen];

Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

- 30 Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-butoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-hexyloxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

- 35 Poly [1-cyano-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-cyano-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

5 Poly [1-cyano-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(4-phenyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-phenyl-ethylen];

10 Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[2-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-hexyloxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(3-cyano-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-hexyloxycarbonyl]-ethylen];

15 Poly [1-cyano-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-hexyloxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-cyano-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-hexyloxycarbonyl]-ethylen];

20 Poly [1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-hexyloxycarbonyl]-ethylen-co-1-phenyl-ethylen];

Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen];

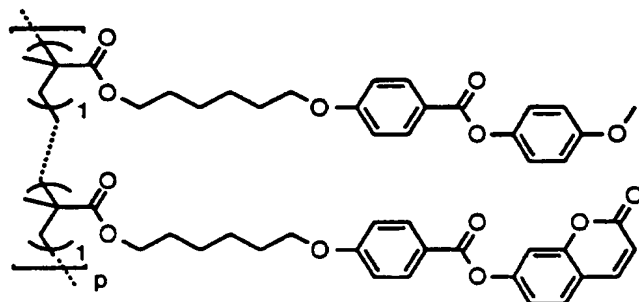
Poly [1-cyano-ethylen-co-1-methyl-1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen];

25 Poly [1-methyl-1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen-co-1-phenyl-ethylen].

Beispiel 8:

Poly [1-[6-[4-(4-methoxy-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen] (1:1)

5



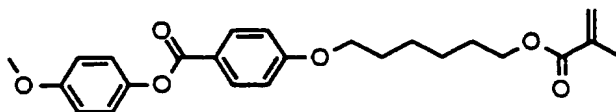
0,5 g (1,11 mmol) 4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl ester, 0,46 g (1,11 mmol) 4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure 4-methoxy-phenyl ester und 3,62 mg (0,022 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril wurden in 4,5 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die Lösung wurde 30 Minuten mit einem schwachen Argonstrom durchspült. Anschliessend wurde das Reaktionsgefäß luftdicht verschlossen und auf 55 °C erhitzt. Nach 20 Stunden wurde das Gefäß geöffnet, die Lösung mit 4 ml DMF verdünnt und unter starkem Rühren bei Raumtemperatur in 450 ml Methanol getropft. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und bei 40 °C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Polymer in ca. 20 ml Dichlormethan gelöst und erneut in 700 ml Methanol gefällt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis dünnschichtchromatographisch kein Monomer mehr nachweisbar war. Filtrieren und Trocknen bei 40°C im Wasserstrahlvakuum ergaben 0,85 g Poly [1-[6-[4-(4-methoxy-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen] (1:1). Phasenfolge (°C): G 56 LC 96 I, λ_{max} (14,95 mg/l in CH_2Cl_2) = 308 nm ($\log I_0/I = 0,213$) und 267,4 nm ($\log I_0/I = 0,754$).

Die Darstellung des 4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure 2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl esters ist in Beispiel 5 beschrieben.

Der 4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure 4-methoxy-phenyl ester wurde ausgehend von 4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure (Beispiel 5) und 4-Methoxy-phenol nach folgendem Verfahren hergestellt:

4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure 4-methoxy-phenyl ester

5



Zu einer Lösung von 7,8 g (25,4 mmol) 4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure, 2,9 g (23,4 mmol) 4-Methoxy-phenol und 0,5 g 4-(Dimethyl-amino)-pyridin in 200 ml Dichlormethan wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb
10 von 15 Minuten 6,8 g (33 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt, dann filtriert und das Filtrat zweimal mit gesättigter K₂CO₃-Lösung extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und an-
15 schliessend eingeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Methylenchlorid : Aceton = 19:1 und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus Methylalkohol ergab 7,76 g 4-[6-(2-Methyl-acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure 4-methoxy-phenyl ester als weissen Feststoff. Die Substanz ist monotrop nematisch, Smp.
20 (C-I) 55 °C, (Klp. (N-I) 35,7 °C). Die massenspektrometrische Analyse liefert den Molpeak bei m/e = 412.

In analoger Weise lassen sich folgende Polymere synthetisieren:

Poly [1-[6-[4-(4-methoxy-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen];
25

Poly [1-[6-[4-(4-methoxy-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-[6-[4-(3-cyano-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen];

Poly [1-[6-[4-(4-methoxy-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen];
30

Poly [1-[4-[4-(4-methoxy-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-butoxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-[6-[4-(3-cyano-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen];

5 Poly [1-[6-[4-(4-ethoxy-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen];

Poly [1-[6-[4-(4-cyano-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen];

10 Poly [1-[6-[4-(4-cyano-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-[6-[4-(3-cyano-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen];

Poly [1-[6-[4-(4-fluoro-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen];

Poly [1-[6-[4-(4-cyano-3-fluoro-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen];

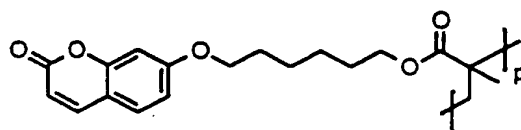
20 Poly [1-methyl-1-[6-[4-(4-nitro-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[6-[4-(4-methyl-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen];

25 Poly [1-methyl-1-[6-[4-(4-trifluoromethyl-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen].

Beispiel 9:

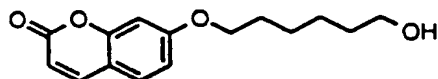
30 Poly [1-methyl-1-[6-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-hexyloxy-carbonyl]-ethylen]



2,03 g (6,14 mmol) 2-Methyl-acrylsäure 6-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-hexyl ester und 0,01 g (0,061 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN)

- wurden in 12 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die Lösung wurde 30 Minuten mit einem schwachen Argonstrom durchspült. Anschliessend wurde das Reaktionsgefäss luftdicht verschlossen und auf 55 °C erhitzt. Nach 20 Stunden wurde das Gefäss geöffnet und unter starkem Rühren bei Raumtemperatur in 1 l tiefgekühlten Diethylether getropft. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und bei 50 °C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Polymer in ca. 20 ml Chloroform gelöst und in 1,5 l Diethylether ausgefällt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis
- 5 Filtrieren und Trocknen bei 50 °C im Vakuum ergaben 1,61 g Poly [1-methyl-1-[6-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-hexyloxycarbonyl]-ethylen] als weisses Pulver mit einer Glastufe von $T_g = 40\text{ °C}$ ($\Delta c_p = 0,4\text{ J/gK}$). λ_{max} (in CH_2Cl_2) = 321,7 nm ($\epsilon = 13620\text{ l/mol cm}$).

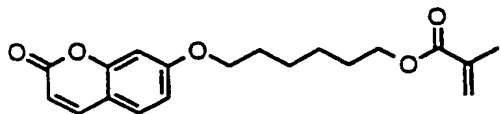
7-(6-Hydroxy-hexyloxy)-2H-1-benzopyran-2-on



15

- 4,87 g (30 mmol) 7-Hydroxy-cumarin, 6,17 g (45,2 mmol) 6-Chloro-hexanol und 6,56 g (47,5 mmol) Kaliumcarbonat wurden mit 50 ml absolutem N,N-Dimethylformamid versetzt und über Nacht bei 100 °C gerührt. Anschliessend wurde der Ansatz auf Wasser gegossen. Der sich abscheidende weisse
- 20 Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Mutterlauge wurde im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, in wenig Wasser aufgenommen und mehrfach mit Essigester extrahiert. Der Niederschlag und die Essigesterphasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und zur Feinreinigung mit einem Laufmittelgemisch aus Essigester und Cyclohexan im
- 25 Verhältnis 1:1 an Kieselgel chromatographiert. Daraus resultierten 7 g 7-(6-Hydroxy-hexyloxy)-2H-1-benzopyran-2-on als weisse Kristalle.

2-Methyl-acrylsäure 6-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-hexyl ester



- 4,2 g (16 mmol) 7-(6-Hydroxy-hexyloxy)-2H-1-benzopyran-2-on wurden
- 30 unter Feuchtigkeitsausschluss in 40 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst, mit 1,82 g (18 mmol) Triethylamin, 0,004 g (0,3 mmol) 4-Dimethylaminopyridin und

einer Spatelspitze 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden innerhalb von 10 min 1,7 ml Methacrylsäurechlorid getropft. Es wurde eine Stunde bei 0 °C und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde der ausgefallene weisse

- 5 Niederschlag abfiltriert und mit Tetrahydrofuran nachgewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Aceton/Cyclohexan (1:4) chromatographiert. Auf diese Weise wurden 4 g 2-Methyl-acrylsäure 6-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-hexyl ester als farblose Flüssigkeit gewonnen. λ_{max} (in CH_2Cl_2) = 322,7 nm (ϵ = 15110 l/mol cm).

- 10 In analoger Weise lassen sich folgende Polymere synthetisieren:

Poly [1-methyl-1-[6-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-hexyloxy-carbonyl]-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[6-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-hexyloxy-carbonyl]-ethylen];

- 15 Poly [1-methyl-1-[6-(3,4-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-hexyloxy-carbonyl]-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[3-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-propoxycarbonyl]-ethylen];

- 20 Poly [1-methyl-1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-butoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[5-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-pentoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[7-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-heptyloxy-carbonyl]-ethylen];

- 25 Poly [1-methyl-1-[8-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-octyloxy-carbonyl]-ethylen];

Poly [1-[3-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-propoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-butoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[5-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-pentoxycarbonyl]-ethylen];

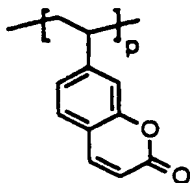
- 30 Poly [1-[6-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-hexyloxy-carbonyl]-ethylen];

Poly [1-[7-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-heptyloxy-carbonyl]-ethylen];

Poly [1-[8-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-octyloxy-carbonyl]-ethylen].

Beispiel 10:

Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen]

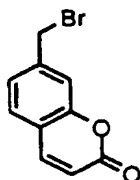


- 0,4 g (2,3 mmol) 7-Vinyl-2H-1-benzopyran-2-on und 0,0038 g (0,023 mmol)
5 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril wurden in 6,2 ml N,N-Dimethylformamid gelöst. Die
Lösung wurde 15 Minuten mit einem schwachen Argonstrom durchspült. An-
schliessend wurde das Reaktionsgefäss luftdicht verschlossen und auf 60 °C
erhitzt. Nach 22 Stunden wurde das Gefäss geöffnet und unter starkem Rühren
bei Raumtemperatur in 800 ml Methanol getropft. Das ausgefallene Polymer
10 wurde abfiltriert und bei 60 °C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Zur
weiteren Reinigung wurde das Polymer in 3 ml Dichlormethan gelöst und in 800
ml Diethylether ausgefällt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis
dünnschichtchromatographisch kein Monomer mehr nachweisbar war.
Filtrieren und Trocknen bei 60 °C im Vakuum ergaben 0,175 g Poly [1-(2-oxo-
15 2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen] als weisses Pulver mit einer Glastufe von $T_g =$
211 °C ($\Delta c_p = 0,26 \text{ J/gK}$). λ_{max} (in CH_2Cl_2) = 312,6 nm ($\epsilon = 7565 \text{ l/mol cm}$) und
282,3 nm ($\epsilon = 9760 \text{ l/mol cm}$).

Das als Ausgangsmaterial verwendete 7-Vinyl-2H-1-benzopyran-2-on
wurde nach folgendem Verfahren hergestellt:

20

7-Bromomethyl-2H-1-benzopyran-2-on

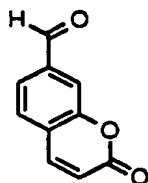


- 10 g (62,4 mmol) 7-Methyl-cumarin wurden in 115 ml Tetrachlorkohlen-
stoff suspendiert. Nach Zugabe von 12,2 g (68,7 mmol) N-Bromsuccinimid und
0,122 g (0,5 mmol) Benzoylperoxid wurde das Reaktionsgemisch 7 Stunden
25 unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde filtriert.
Der Rückstand wurde nacheinander mit Tetrachlorkohlenstoff und wenig

Diethylether gewaschen und anschliessend in 500 ml Wasser digeriert. Das Rohprodukt wurde abfiltriert, getrocknet und aus ca. 150 ml Aceton umkristallisiert. Nach Trocknen im Wasserstrahlvakuum bei 60 °C ergaben sich 11 g 7-Bromomethyl-2H-1-benzopyran-2-on als weisse Kristalle.

5

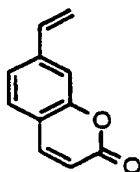
7-Formyl-2H-1-benzopyran-2-on



5,13 g (36,6 mmol) Hexamethylentetramin wurden in 30 ml 50 %iger Essigsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 7 g (29,3 mmol) 7-Bromomethyl-2H-1-benzopyran-2-on portionsweise zugegeben. Der Ansatz wurde 4 Stunden unter Rückfluss gekocht und nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der Rückstand wurde mit viel Wasser gewaschen und über Nacht bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Dies ergab 3,14 g 7-Formyl-2H-1-benzopyran-2-on als feines weisses Pulver.

10

7-Vinyl-2H-1-benzopyran-2-on



15

9,23 g (25,8 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wurden unter Feuchtigkeitsausschluss und Stickstoffbegasung in 100 ml Tetrahydrofuran suspendiert und vorsichtig mit 3,1 g (27,6 mmol) Kalium-tert.-butylat versetzt. Der Ansatz wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 0 °C abgekühlt. Zu diesem Gemisch wurde innerhalb von 20 min eine Suspension aus 3 g (17,2 mmol) 7-Formyl-2H-1-benzopyran-2-on in 100 ml Tetrahydrofuran portionsweise zugegeben. Anschliessend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz in eine verdünnte HCl-Lösung gegossen. Die HCl-Phase wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert. Als Eluens wurde zunächst reines

20

25

Dichlormethan, dann eine Mischung aus Dichlormethan und Diethylether im Verhältnis 9:1 eingesetzt. Die Produktfraktionen wurden vereinigt, im Vakuum stark eingengt und mit Cyclohexan versetzt. Nachdem die Hauptmenge an Dichlormethan abdestilliert war, kristallisierte das Produkt über Nacht aus. Es wurde abfiltriert, mit Cyclohexan gewaschen und noch einmal aus einem Isopropanol/Cyclohexan-Gemisch umkristallisiert. Dies ergab 0,863 g 7-Vinyl-2H-1-benzopyran-2-on in Form weisser Kristalle.

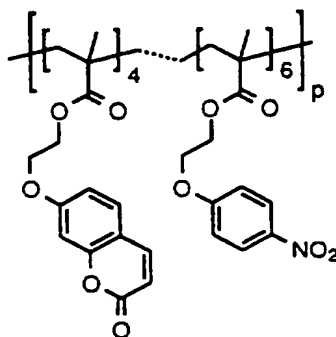
Durch Copolymerisation mit 7-Vinyl-2H-1-benzopyran-2-on lassen sich folgende Polymere synthetisieren:

- 10 Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen-co-maleinimid];
- Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen-co-styrol];
- Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen-co-methylmethacrylat];
- Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen-co-ethylmethacrylat];
- Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen-co-propylmethacrylat];
- 15 Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen-co-methylacrylat];
- Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen-co-ethylacrylat];
- Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen-co-hexylacrylat];
- Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen-co-hydroxyethyl-methacrylat];
- 20 Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen-co-methacrylnitril];
- Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen-co-acrylnitril].

Beispiel 11:

Poly [1-methyl-1-[2-(4-nitro-phenoxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen]
(6:4)

Copolymerdarstellung durch polymeranaloge Veretherung nach Mitsunobu



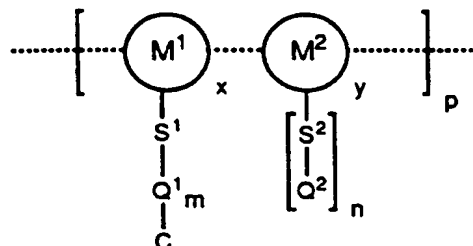
- 2,5 g (4,1 mmol) einer Stammlösung von Poly (2-hydroxy-ethyl methacrylat) (21 Gew. % in DMA) wurden mit 7,5 ml Dimethylacetamid (DMA) verdünnt. Unter Rühren wurden bei Raumtemperatur 0,78 g (4,8 mmol) 7-Hydroxy-cumarin, 0,45 g (3,2 mmol) p-Nitrophenol und 2,32 g (8,9 mmol) Triphenylphosphin im Reaktionsansatz gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt. Innerhalb von 60 Minuten wurden 1,38 ml (8,9 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester (DEAD) zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde noch 15 Minuten bei 0 °C belassen und nach Entfernung des Eisbades 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Polymerlösung unter starkem Rühren in 1,5 l Methanol getropft. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und bei 60 °C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde der Rückstand in 6 ml Dichlormethan gelöst und in 1,5 l Diethylether ausgefällt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis dünn-schichtchromatographisch kein Monomer mehr nachweisbar war. Filtrieren und Trocknen bei 60 °C im Vakuum ergaben 0,95 g Poly [1-methyl-1-[2-(4-nitro-phenoxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen] (6:4) als weisses Pulver mit einer Glastufe von $T_g = 100\text{ °C}$ ($\Delta c_p = 0,36\text{ J/gK}$). λ_{\max} (in CH_2Cl_2) = 311,2 nm.

In analoger Weise lassen sich folgende Polymere synthetisieren:

- 20 Poly [1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(4-phenoxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
Poly [1-methyl-1-[2-(4-methyl-phenoxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
Poly [1-methyl-1-[2-(4-methoxy-phenoxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
25 Poly [1-methyl-1-[2-(4-cyano-phenoxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
Poly [1-methyl-1-[2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(4-phenoxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];
30 Poly [1-methyl-1-[2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(4-nitro-phenoxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen].

Patentansprüche

1. Polymere der allgemeinen Formel

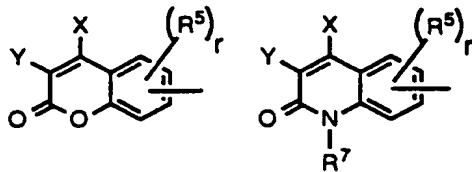


I

worin

5	M ¹ und M ²	Monomereinheiten für Homo- bzw. Copolymere bedeuten;
	x und y	Molenbrüche der Comonomeren angeben, wobei jeweils 0 < x ≤ 1 und 0 ≤ y < 1 und x + y = 1 ist;
	p	4 bis 30 000;
	S ¹ und S ²	Spacereinheiten;
10	Q ¹	eine Struktureinheit der Formel -A-(Z ¹ -B) _z -Z ² - IIa;
	Q ²	eine Struktureinheit der Formel -A-(Z ¹ -B) _z -R ¹ IIb;
15	A und B	unabhängig voneinander Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, 1,4-Cyclohexylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl oder gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen;
	Z ¹ und Z ²	unabhängig voneinander eine einfache Kovalenzbindung, -CH ₂ -CH ₂ -, -CH ₂ O-, -OCH ₂ -, -CONR-, -RNCO-, -COO- oder -OOC-;
20	R	Wasserstoff oder niederes Alkyl;
	R ¹	Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro oder Halogen;
	z	0 oder 1;
25	C	ein photochemisch dimerisierbares Cumarin- oder Chinolinon-Derivat; und
	m und n	unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

2. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das photochemisch dimerisierbare Cumarin- oder Chinolinon-Derivat (C) eine Verbindung der allgemeinen Formeln



5

III-A

III-B

welche in 5-, 6-, 7- oder 8-Stellung mit dem Spacer S¹ bzw. Q¹ verknüpft sein können, bedeutet und worin

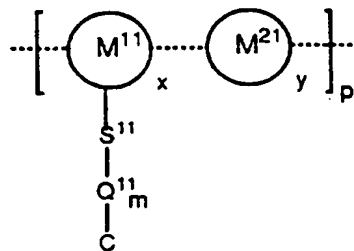
- R⁵ gegebenensfalls substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Cyano oder Nitro;
- R⁷ Wasserstoff oder niederes Alkyl;
- X Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Trifluormethyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl;
- Y Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cyano oder -COOR⁶;
- R⁶ niederes Alkyl; und
- r eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

10

15

20

3. Polymere gemäss Anspruch 1 oder 2 der allgemeinen Formel



I-A

worin

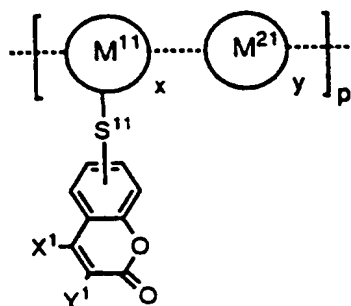
- M¹¹ und M²¹ unabhängig voneinander Ethylen, Acrylat, Methacrylat, 2-Chloracrylat, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Chloracrylamid, Styrol-Derivate, Maleinsäure-Derivate,

25

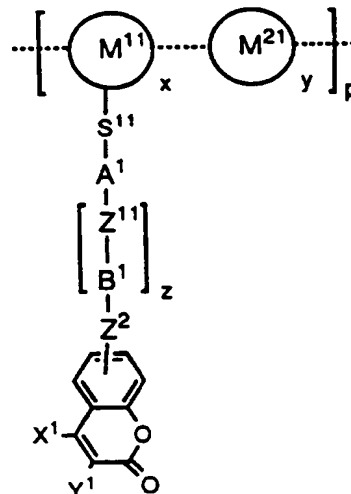
- Siloxane, und M²¹ zusätzlich auch Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Hydroxyalkylacrylat oder Hydroxyalkylmethacrylat;
- 5 S¹¹ eine einfache Kovalenzbindung, $-(CH_2)_t-$, $-O(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tO-$, $-O(CH_2)_tO-$, $-OOC(CH_2)_t-$, $-COO(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tCOO-$, $-(CH_2)_tOOC-$, $-(CH_2)_tNR^2-$, Cycloalkylen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Piperidindiyl, Piperazindiyl, Phenylen, Carbonat ($-OCOO-$), Ester ($-COO-$, $-OOC-$), Amid ($-CONR^2-$, $-R^2NCO-$), Ether ($-O-$), Amino ($-NR^2-$) oder eine Kombination dieser Gruppen;
- 10 t eine ganze Zahl von 1 bis 6;
- Q¹¹ $-A^1-(Z^{11}-B^1)_z-Z^2-$ IIa-1
- 15 A¹ und B¹ unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl, mit der Massgabe, dass nicht mehr als einer der Ringe A¹ und B¹ einen Heterozyklus bedeutet;
- Z¹¹ eine einfache Kovalenzbindung, $-CH_2CH_2-$, $-COO-$ oder $-OOC-$ bedeuten; und
- 20 R², p, C, Z² und z wie in den Ansprüchen 1 oder 2 definiert sind.

4. Copolymere gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass M¹¹ und M²¹ unabhängig voneinander Ethylen, Acrylat, Methacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Styrol-Derivate; und M²¹ zusätzlich auch Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Hydroxyalkylacrylat oder Hydroxyalkylmethacrylat; S¹¹ eine einfache Kovalenzbindung, $-(CH_2)_t-$, $-O(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tO-$, $-O(CH_2)_tO-$, $-OOC(CH_2)_t-$, $-COO(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tCOO-$, $-(CH_2)_tOOC-$, $-(CH_2)_tNR^2-$, Cycloalkylen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Phenylen, Carbonat ($-OCOO-$), Ester ($-COO-$, $-OOC-$), Amid ($-CONR^2-$, $-R^2NCO-$), Ether ($-O-$), Amino ($-NR^2-$) oder eine Kombination dieser Gruppen; und A¹ und B¹ unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl oder 1,4-Cyclohexylen bedeuten, mit der Massgabe, dass nicht mehr als einer der Ringe A¹ und B¹ einen Heterozyklus bedeutet.

5. Copolymere gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das Cumarin-Derivat (C) in der 6- bzw. 7-Stellung mit dem Spacer S¹¹ oder mit Z² verknüpft ist, der Formeln



I-A1



I-A2

worin

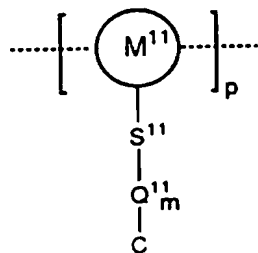
X¹ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Trifluormethyl;

Y¹ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten; und

die übrigen Symbole die in den Ansprüchen 1 bis 4 angegeben Bedeutungen haben.

6. Copolymere gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Y¹ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; M¹¹ und M²¹ Ethylen, Acrylat, Methacrylat oder Styrol, und M²¹ zusätzlich auch Hydroxyalkylacrylat oder Hydroxyalkylmethacrylat; A¹ und B¹ Phenylen oder Cyclohexylen; und S¹¹ eine einfache Kovalenzbindung, -(CH₂)_t-, -(CH₂)_tO-, -(CH₂)_tCOO-, -(CH₂)_tOOC-, -(CH₂)_tNR²- oder Amino (-NR²-) bedeuten.

7. Polymere gemäss Anspruch 1 oder 2, der Formel

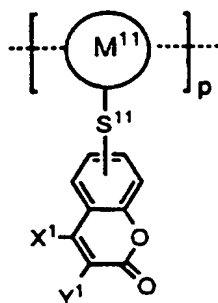


I-B

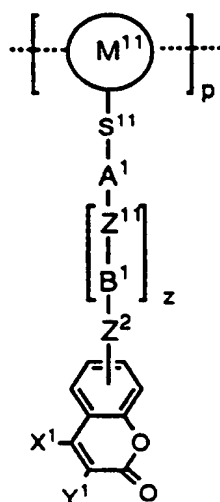
	worin	
	M ¹¹	Ethylen, Acrylat, Methacrylat, 2-Chloracrylat, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Chloracrylamid, Styrol-Derivate, Maleinsäure-Derivate oder Siloxane;
5	S ¹¹	eine einfache Kovalenzbindung, $-(CH_2)_t-$, $-O(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tO-$, $-O(CH_2)_tO-$, $-OOC(CH_2)_t-$, $-COO(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tCOO-$, $-(CH_2)_tOOC-$, $-(CH_2)_tNR^2-$, Cycloalkylen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Piperidindiyl, Piperazindiyl, Phenylen, Carbonat ($-OCOO-$), Ester ($-COO-$, $-OOC-$), Amid ($-CONR^2-$, $-R^2NCO-$), Ether ($-O-$), Amino ($-NR^2-$) oder eine Kombination dieser Gruppen;
10	t	eine ganze Zahl von 1 bis 6;
	Q ¹¹	$-A^1-(Z^{11}-B^1)_z-Z^2-$ IIa-1
15	A ¹ und B ¹	unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl, mit der Massgabe, dass nicht mehr als einer der Ringe A ¹ und B ¹ einen Heterozyklus bedeutet;
20	Z ¹¹	eine einfache Kovalenzbindung, $-CH_2CH_2-$, $-COO-$ oder $-OOC-$ bedeuten; und
	R ² , p, C, Z ² und z wie in den Ansprüchen 1 oder 2 definiert sind.	

8. Homopolymere nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass M¹¹ Ethylen, Acrylat, Methacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Styrol-Derivate; S¹¹ eine einfache Kovalenzbindung, $-(CH_2)_t-$, $-O(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tO-$, $-O(CH_2)_tO-$, $-OOC(CH_2)_t-$, $-COO(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tCOO-$, $-(CH_2)_tOOC-$, $-(CH_2)_tNR^2-$, Cycloalkylen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Phenylen, Carbonat ($-OCOO-$), Ester ($-COO-$, $-OOC-$), Amid ($-CONR^2-$, $-R^2NCO-$), Ether ($-O-$), Amino ($-NR^2-$) oder eine Kombination dieser Gruppen; und A¹ und B¹ unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl oder 1,4-Cyclohexylen, mit der Massgabe, dass nicht mehr als einer der Ringe A¹ und B¹ einen Heterozyklus bedeutet.

9. Homopolymere gemäss einem der Ansprüche 1, 2, 7 oder 8, worin das Cumarin-Derivat (C) in der 6- bzw. 7-Stellung mit dem Spacer S¹¹ oder mit Z² verknüpft ist, der Formeln



I-B1



I-B2

worin

X¹ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Trifluormethyl;

Y¹ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten; und

5

die übrigen Symbole die in einem der Ansprüche 1, 2, 7 oder 8 genannten Bedeutungen haben.

10. Polymere nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass X¹ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; Y¹

10 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; M¹¹ Ethylen, Acrylat, Methacrylat oder Styrol; A¹ und B¹ Phenylen oder Cyclohexylen; und S¹¹ eine einfache Kovalenzbindung, $-(CH_2)_t-$, $-(CH_2)_tO-$, $-(CH_2)_tCOO-$, $-(CH_2)_tOOC-$, $-(CH_2)_tNR^2-$ oder Amino ($-NR^2-$) bedeuten.

11. Polymere gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Cumarin-Derivat (C) der Formel III-A in 7-Stellung mit dem Spacer S¹, S¹¹ bzw. mit Z² verknüpft ist.

12. Die Homopolymere
Poly [1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-ethylen];
Poly [1-methyl-1-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-
20 ethylen];

Poly [1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[2-(3-ethoxycarbonyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen];

5 Poly [1-methyl-1-[2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[2-(4-ethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen],

10 Poly [1-methyl-1-[2-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-[2-(3-chloro-4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[2-(4-methyl-8-nitro-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

15 Poly [1-methyl-1-[2-(3,4,8-trimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-piperidin-1-ylcarbonyl]-ethylen];

20 Poly [1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-hexyloxycarbonyl]-ethylen];

Poly [oxy-methyl-[4-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxycarbonyl)-phenoxy]-butyl]-silylen];

Poly [1-methyl-1-[6-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-hexyloxycarbonyl]-ethylen]; und

25 Poly [1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-ethylen].

13. Die Copolymere

Poly [1-[2-(4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-6-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-[2-hydroxy-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen];

30 Poly [1-methyl-1-[2-(4-n-propyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[2-(4-trifluoromethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen];

Poly [1-[2-(3,4-dimethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen];

35 Poly [1-methyl-1-[2-(4-phenyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen];

Poly [1-methyl-1-[2-(2-oxo-1,2-dihydro-quinolin-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen];

Poly [1-methoxycarbonyl-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

5 Poly [1-(2-hydroxy-ethoxycarbonyl)-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-ethylen];

Poly [1-[6-[4-(4-methoxy-phenyloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-1-methyl-ethylen-co-1-methyl-1-[6-[4-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy-carbonyl)-phenoxy]-hexyloxy-carbonyl]-ethylen]; und

10 Poly [1-methyl-1-[2-(4-nitro-phenoxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen-co-1-methyl-1-[2-(2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yloxy)-ethoxycarbonyl]-ethylen];

14. Verwendung der Polymere gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Orientierungsschichten.

* * *

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08F246/00 G02F1/1337

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F G02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 611 786 (F.HOFFMANN-LA ROCHE) 24 August 1994	
A	GB,A,959 679 (BAYER) 3 June 1964	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 1995

Date of mailing of the international search report

16.01.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-611786	24-08-94	CN-A-	1096807	28-12-94
		CN-A-	1091458	31-08-94
		EP-A-	0611981	24-08-94
		JP-A-	6289374	18-10-94
		JP-A-	6287453	11-10-94

GB-A-959679		BE-A-	594725	
		CH-A-	420623	
		DE-B-	1102407	
		FR-A-	1266843	15-11-61
		NL-C-	127443	
		NL-C-	135967	
		NL-C-	135968	
		NL-C-	135969	
		NL-A-	256320	
		NL-A-	6906448	25-07-69
		NL-A-	6906449	25-07-69
	NL-A-	6906450	25-07-69	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08F246/00 G02F1/1337

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C08F G02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 611 786 (F.HOFFMANN-LA ROCHE) 24.August 1994	
A	GB,A,959 679 (BAYER) 3.Juni 1964	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabelegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20.Dezember 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16.01.96

 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-611786	24-08-94	CN-A- 1096807	28-12-94
		CN-A- 1091458	31-08-94
		EP-A- 0611981	24-08-94
		JP-A- 6289374	18-10-94
		JP-A- 6287453	11-10-94

GB-A-959679		BE-A- 594725	
		CH-A- 420623	
		DE-B- 1102407	
		FR-A- 1266843	15-11-61
		NL-C- 127443	
		NL-C- 135967	
		NL-C- 135968	
		NL-C- 135969	
		NL-A- 256320	
		NL-A- 6906448	25-07-69
		NL-A- 6906449	25-07-69
		NL-A- 6906450	25-07-69

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.